

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С  
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
Международное бюро



(43) Дата международной публикации:  
16 декабря 2004 (16.12.2004)

РСТ

(10) Номер международной публикации:  
WO 2004/109836 A1

(51) Международная патентная классификация<sup>7</sup>:  
H01M 8/10, 8/12

(21) Номер международной заявки: РСТ/RU2003/000576

(22) Дата международной подачи:  
23 декабря 2003 (23.12.2003)

(25) Язык подачи: русский

(26) Язык публикации: русский

(30) Данные о приоритете:  
2003117115 10 июня 2003 (10.06.2003) RU

(71) Заявители и

(72) Изобретатели: ХИЛЬЧЕНКО Галина Витальевна  
[RU/RU]; 129343 Москва, ул. Амундсена, д. 7, кв.  
30 (RU) [HILCHENKO, Galina Vitalevna, Moscow  
(RU)]. МЯТИЕВ Ата Атаевич [RU/RU]; 127083  
Москва, Петровско-Разумовская аллея, д. 16, кв. 18  
(RU) [MYATIYEV, Ata Atayevich, Moscow (RU)].

(84) Указанные государства (регионально): ARIPO  
патент (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский патент (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), европейский  
патент (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,  
FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO,  
SE, SI, SK, TR), патент OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Декларация в соответствии с правилом 4.17:  
Об авторстве изобретения (правило 4.17 (iv))  
только для US.

Опубликована  
С отчётом о международном поиске.

(74) Агент: РАЙКОВА Татьяна Владимировна; 119333  
Москва, Ленинский пр-т, д. 52, кв. 289 (RU)  
[RAIKOWA, Tatiana Vladimirovna, Moscow (RU)].

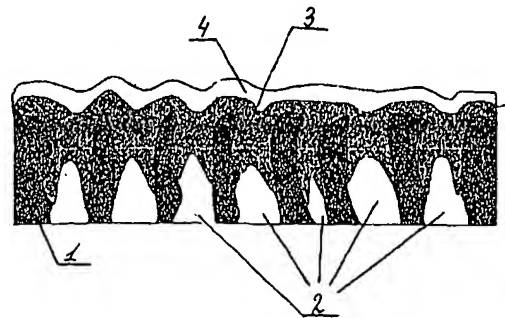
(81) Указанные государства (национально): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH

В отношении двухбуквенных кодов, кодов языков и дру-  
гих сокращений см. «Пояснения к кодам и сокращениям»,  
публикуемые в начале каждого очередного выпуска Бюл-  
летеня РСТ.

(54) Title: BISMUTH OXIDE-BASED ELECTRODE-ELECTROLYTE PAIR (VARIANTS), METHOD FOR THE  
PRODUCTION THEREOF (VARIANTS) AND ORGANOGEL

(54) Название изобретения: ЭЛЕКТРОД-ЭЛЕКТРОЛИТНАЯ ПАРА НА ОСНОВЕ ОКИСИ ВИСМУТА  
(ВАРИАНТЫ), СПОСОБ ЕЁ ИЗГОТОВЛЕНИЯ (ВАРИАНТЫ) И ОРГАНОГЕЛЬ

(57) Abstract: The invention relates to producing electric energy by directly converting chemical energy of a gaseous fuel into electric energy with the aid of solid oxide fuel cells. Said invention can be used for producing miniature thin-layer oxygen sensors, electrochemical devices for producing oxygen from air, catalytic electrochemical devices for cleaning waste gases or converting hydrocarbon fuel. The technical aim of the invention is to produce a low-cost bismuth oxide-based electrode-electrolyte pair exhibiting a high electrochemical efficiency which is used in the form of a basic part of a highly efficient, low-cost and long service life fuel cell. Said invention also resolves several supplementary problems whose solution is demonstrated by the example of two electrode-electrolytic pairs and methods for the production thereof, including a method carried out with the aid of a special organogel.



(57) Реферат: Изобретение относится к области получения электрической энергии за счет прямого преобразования химической энергии газообразного топлива в электрическую энергию с помощью твердо окисных топливных элементов. Изобретение может использоваться для изготовления миниатюрных тонкопленочных датчиков кислорода; в электрохимических устройствах для получения кислорода из воздуха; в каталитических электрохимических устройствах очистки выхлопных газов или конверсии углеводородного топлива. Технической задачей, на решение которой направлено изобретение, является производство низкостоймостной электрод-электролитной пары на основе окиси висмута с повышенной электрохимической эффективностью, как основной части конструкции высокоэффективного, экономичного, обладающего длительным сроком службы топливного элемента. Помимо этого в изобретении решаются некоторые дополнительные задачи. Решение этих задач показано на примере конструкций электрод-электролитной пары и способа ее изготовления, в том числе с помощью специального органогеля.

5                                   **Электрод-электролитная пара на основе окиси висмута,  
  способ ее изготовления и органогель.**

**Область техники.** Изобретение относится к области электрохимических устройств, предназначенных для:

- получения кислорода (кислородные насосы);
- 10   • электрической энергии за счет прямого преобразования химической энергии газообразного топлива в электрическую энергию с помощью твердо окисных топливных элементов;
- очистки газообразных промышленных выбросов; утилизации углекислого газа (борьбы с «парниковым эффектом»);
- 15   • контроля за содержанием кислорода (кислородные датчики);
- в электрохимическом синтезе, например, получении сингаза из метана и других углеводородов.

**Предшествующий уровень техники.** Основной принцип работы вышеперечисленных устройств – это перенос кислорода через плотный оксидный электролит, 20 обладающий кислородной проводимостью при повышенной температуре. Два электрода, расположенные по обе стороны электролита, создающие электрохимическую ячейку, обеспечивают работу таких электрохимических устройств.

Подвод электрической энергии к электродам позволяет организовать направленный поток кислорода от катода через электролит к аноду. На этом принципе 25 нована работа «кислородного насоса», который отбирает кислород воздуха со стороны катода и выделяет его в чистом виде со стороны анода. Таким же образом осуществляется очистка промышленных выбросов (восстановление окислов азота или серы) или утилизация углекислого газа.

Разность парциальных давлений кислорода по обе стороны электрохимической ячейки генерирует электрический сигнал, позволяющий определять концентрацию кислорода по одну из сторон ячейки (принцип работы кислородного датчика). 30 Постоянную генерацию электрической энергии получают в топливных элемента, когда постоянный поток ионов кислорода через электролит создает постоянный элек-

трический ток между электродами, а кислород со стороны анода расходуется на электрохимическое окисление газообразного топлива.

Эффективность всех перечисленных выше электрохимических устройств зависит от удельной проводимости оксидного электролита по ионам кислорода. Чем выше кислородная проводимость, тем выше эффективность. Причем желательно иметь высокую эффективность при пониженной температуре, так как высокая температура ограничивает срок службы электрохимического устройства.

Стабилизированная и легированная окись висмута обладает большой проводимостью, особенно при понижении температуры.

10 Помимо выбора материала твердого электролита, важнейшей компонентой конструкции электрохимической ячейки, от которой зависит ее эффективность, является электрод-электролитная пара, которая в свою очередь определяется технологией ее изготовления.

Известны электрод-электролитные пары с электролитом на базе окиси висмута, представляющий собой толстый электролит, получаемый порошковым методом, и нанесенный на его поверхность пористый электрод. В качестве материала электрода используют серебро, платину,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  (A.A.Yaremchenko, V.V.Kharton, E.M.Naumovich, A.A.Tonoyan Stability of  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -based solid electrolytes, Materials Research Bulletin, 35 (2000) pp.515-520) или  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  (K.Huang, M.Feng, J.B.Goodenough,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$  solid solution oxide-ion electrolyte, Solid State Ionics, 89, (1996) pp.17-24).

Недостатками таких электрод-электролитных пар являются: высокое электрическое сопротивление толстого электролита; малая площадь электрохимического контакта между электродом и электролитом; слабая адгезия между электролитом и электродом. Первые два недостатка приводят к понижению электрохимической эффективности пары. Третий недостаток характеризует низкую надежность и работоспособность пары электрод-электролит.

Кроме того, в конструкции электрод-электролитной пары, в которой в качестве электролита используются материалы на основе окиси висмута, необходимо 30 учитывать тот факт, что химическая активность этих материалов очень высокая, что приводит к химическому взаимодействию электролита с материалами электродов в процессе их изготовления при высоких температурах. В результате чего,

структурные и термические напряжения могут привести к разрушению слоя электролита и/или электрода.

Известен способ получения тонкого слоя электролита из легированной окиси висмута (US 6,214,194 А, опублик. 2001г.). Способ основан на электрохимическом катодном осаждении оксидов висмута и легирующих металлов из их солей в среде эвтектического расплава хлоридов калия и лития.

Однако электрохимический принцип осаждения и использование расплавленных солей щелочных металлов создает существенные недостатки этому методу. В частности, недостатками метода являются:

- 10 - сильная зависимость свойств осаждаемых электролитов от свойств электродов;
- сложность получения стехиометрического состава висмутового электролита;
- загрязнение электролита хлоридами щелочных металлов;
- 15 - низкая производительность и воспроизводимость,
- вредность производства;
- высокие затраты при массовом производстве.

Известен органогель, состоящий из порошка двуокиси циркония, легированной иттрием, размером 0.2 – 0.4 мкм (4 весовых части) и органической жидкости 20 (100 весовых частей), состоящей из этилового спирта, дисперсанта (алкил полиоксипропилен фосфорный эфир), связующего (этилцеллюлоза), антипенящего агента (сорбитан олеат) и легколетучего растворителя (US 5968673 А, опублик. 1999).

К недостаткам органогеля относится следующее: он не участвует в формировании плотной структуры электролита, не способствует понижению температуры, не отличается технологичности получения электролита на электродах, обладающих различными свойствами и характеристиками.

**Раскрытие изобретения.** Технической задачей, на решение которой направлено изобретение, является производство низкостоймостной электрод-электролитной пары с повышенной электрохимической эффективностью, как основной части конструкции высокоэффективного, экономичного, обладающего длительным сроком службы топливного элемента.

При этом каждое изобретение, входящее в группу, решает отдельную дополнительную задачу.

В частности, в электрод-электролитной паре, указанной в качестве первого объекта изобретения в предложенной группе изобретений, решаются дополнительные 5 технические задачи, заключающиеся:

- в понижении рабочей температуры электрохимического устройства, содержащего пару электрод-электролит;
- в повышении работоспособности и надежности пары электрод-электролит;
- в снижении габаритов и веса электрохимического устройства;
- 10 ▪ в универсальности конструкции, материалов и габаритов электрод-электролитной пары.

Помимо этого в способе изготовления электрод-электролитной пары, указанном в качестве второго объекта изобретения в описываемой группе изобретений, решаются дополнительные технические задачи, заключающиеся в повышении техноло- 15 гичности способа при массовом изготовлении пары электрод-электролит, повышении производительности получения пары и электрохимического устройства в целом, снижении энергозатрат, повышении универсальности способа.

Кроме того, органогель, входящий в состав используемых компонентов для производства электрод-электролитной пары и указанный в качестве третьего объекта 20 изобретения в предложенной группе изобретений, решает дополнительные технические задачи, заключающиеся в низкой стоимости органогеля, его универсальности в выборе состава окиси висмута и легирующих металлов, обеспечении высокой адгезии по отношению к материалу электрода, исключении загрязнения электролита вредными примесями.

25 Далее приведены примеры конструкции электрод-электролитной пары, способов ее получения и используемых материалов, в частности, органогеля, согласно заявленному изобретению, в которых решается указанная задача.

Электрод-электролитная пара содержит пористый электрод, на поверхности которого нанесен мультислойный твердый электролит на основе окиси висмута с ле- 30 гирующими добавками. Твердый электролит состоит из внутреннего трехмерного слоя твердого электролита, представляющего смесь аморфной и кристаллической фазы. Этот слой по крайней мере, частично заполняет поверхностные поры электрода на глубину 2 – 50 мкм. Твердый электролит содержит также плотный внешний

слой, представляющий также смесь аморфной и кристаллической фазы и расположенный на поверхности внутреннего слоя.

Внутренний и внешний слои электролита имеют одинаковый или разный состав.

5       Электрод-электролитная пара содержит в качестве легирующих добавок в твердом электролите иттрий и/или ванадий и/или молибден и/или цирконий и/или свинец и/или вольфрам и/или ниобий и/или тантал и/или хром и/или кобальт и/или медь и/или щелочноземельные и/или редкоземельные металлы.

Электрод имеет плоскую или трубчатую форму.

10       Электрод выполнен из пористого керамического или металлического материала с размерами пор более 1 мкм.

Повышение электрохимической эффективности пары электрод-электролит и электрохимического устройства в целом достигается за счет:

- повышения поперечной проводимости электролита за счет снижения его толщины, а так же в результате оптимизации структуры окиси висмута за счет легирования;
- 15   ▪   повышения площади электрического контакта электролита с материалом электрода за счет использования внутренней поверхности пор электрода;
- уменьшения электрического сопротивления на границе электрод-электролит за
- 20   счет низких температур нанесения электролита, не приводящих к образования фаз с высоким электрическим сопротивлением;
- повышения площади электрохимического контакта газовой фазы, электрода и электролита за счет повышения поверхности внутреннего слоя электролита.

Понижение рабочей температуры электрохимического устройства, состоящего из пары электрод-электролит, достигается за счет описанных выше признаков, а также возможности получения плотного слоя электролита минимальной толщины.

Повышение работоспособности и надежности пары электрод-электролит достигается за счет высокой прочности аморфной и кристаллической структуры окиси висмута; нивелирования поверхностных концентраторов напряжений электрода за

30   счет внутреннего слоя электролита; высокой демпфирующей способности внутреннего трехмерного слоя электролита, предотвращающего образование трещин в электролите.

Снижение стоимости, габаритов и массы электрохимического устройства достигается повышением электрохимической эффективности пары электрод-электролит.

Повышение универсальности устройства достигается за счет возможности использования электродов с пористостью более 1 мкм, изготовленных из керамических и металлических материалов, плоской или трубчатой формы.

Способ изготовления электрод-электролитной пары включает формирование на поверхности микропористого электрода частично погруженного в электрод мультислойного твердого электролита на основе окиси висмута с легирующими добавками. Для формирования вначале проводят пропитку поверхностных пор электрода органогелем, состоящим из частиц окиси висмута с легирующими добавками и органического раствора органических солей висмута и металлов легирующих добавок. После этого проводят деструкцию органической части органогеля, приводящую к химическому осаждению внутреннего трехмерного слоя мультислойного твердого электролита на поверхности электрода. Затем проводят нанесение на поверхность внутреннего слоя органогеля, состоящего из частиц окиси висмута с легирующими добавками и органического раствора органических солей висмута и металлов легирующих добавок. После чего осуществляют деструкцию органической части органогеля, приводящую к химическому осаждению внешнего слоя мультислойного электролита на поверхности внутреннего слоя.

Для формирования внутреннего и внешнего слоев твердого электролита используют органогели одинакового или разного состава.

В способе в качестве легирующих добавок в твердом электролите используют иттрий и/или ванадий и/или молибден и/или цирконий и/или свинец и/или вольфрам и/или ниобий и/или тантал и/или хром и/или кобальт и/или медь и/или щелочноземельные и/или редкоземельные металлы.

Пропитку пористой поверхности электрода органогелем проводят под вакуумом или механическим вдавливанием органогеля в пористую поверхность электрода.

Для деструкции органогеля используют высокоскоростной пиролиз при температуре не выше 600 °С в окислительной или инертной или слабовосстановительной газовой атмосфере.

Деструкцию органической части органогеля проводят одновременно или последовательно с пропиткой или нанесением органогеля на поверхность внутреннего слоя.

При пропитке электрода органогелем или нанесении органогеля на поверхность внутреннего слоя с одновременной деструкцией, органогель наносят на покрываемую поверхность методом пульверизации или принтерной печати.

При пропитке электрода органогелем или нанесении органогеля на поверхность внутреннего слоя с последующей деструкцией, органогель наносят на холодную поверхность электрода или внутреннего слоя с последующим высокоскоростным нагревом электрода.

Пропитку электрода органогелем или нанесение органогеля на поверхность внутреннего слоя и деструкцию органогеля проводят одно- или многократно.

Достижению вышеуказанного технического результата способствует: высокая скорость нанесения сырья и формирования электролита на поверхности электродов; возможность применения простого и недорогого оборудования; использование низких температур; возможность организации технологического процесса в полностью автоматизированном конвейерном исполнении; универсальности способа в выборе состава электролита; универсальности способа в выборе конструкции электрод-электролитной пары; возможность учета свойств и характеристик материала электрода.

Органогель, используемый для изготовления электрод-электролитной пары, содержит частицы окиси висмута с легирующими добавками и органический раствор солей висмута и металлов легирующих добавок смеси альфа разветвленных карбоновых кислот с общей формулой  $H(CH_2-CH_2)_nCR'R''-COOH$ , где  $R'$  -  $CH_3$ ,  $R''$  -  $C_mH_{(m+1)}$  при  $m$  от 2 до 6, со средней молекулярной массой 140-250.

Органогель содержит в качестве легирующих металлов иттрий и/или ванадий и/или молибден и/или цирконий и/или свинец и/или вольфрам и/или ниобий и/или тантал и/или хром и/или кобальт и/или медь и/или щелочноземельные и/или редкоземельные металлы.

Органогель содержит в качестве органического растворителя карбоновую кислоту и/или любой органический растворитель солей металлов карбоновых кислот.

Органогель содержит частицы размером от 5 нм до 3 мкм.



В органогеле концентрацию в солях висмута и металлов легирующих добавок выбирают от 0.05 до 1,0 моль/л в соотношении, отвечающем стехиометрии наносимого электролита.

Объемное соотношение наноразмерных частиц в органогеле составляет от 5 до 45%.

**Краткое описание чертежей.** На фиг.1 схематически представлен пример конструкции электрод - электролитной пары по изобретению.

**Варианты осуществления изобретения.** Электрод-электролитная пара (фиг.1) содержит микропористый электрод 1 с порами 2, внутренний трехмерный  
10 слой 3 твердого электролита, внешний плотный слой 4 твердого электролита.

Эффективность электрохимической электрод-электролитной пары зависит от следующих факторов:

- ионной проводимости электролита на базе окиси висмута (чем выше проводимость, тем больше эффектность);
- 15 ■ толщины электролита (чем меньше толщина, тем выше эффектность);
- электрического сопротивления на границе электрод – электролит (чем меньше сопротивление, тем выше эффектность);
- площади поверхности контакта между электродом и электролитом (чем больше площадь контакта, тем выше эффектность);
- 20 ■ площади электрохимического контакта газовой фазы, электрода и электролита (чем больше площадь электрохимического контакта, тем выше эффективность).

Таким образом, эффективность устройства, точнее пары электрод-электролит, определяется составом окиси висмута и конструкцией пары электрод-электролит.

Работоспособность пары электрод-электролит определяется главным образом  
25 плотностью электролитного слоя окиси висмута (отсутствием сквозных пор и микротрещин) и его способностью противостоять термическим напряжениям, как в процессе изготовления, так и в период работы пары. Последнее качество материала электролитного слоя зависит от прочности материала, адгезии электролита к материалу электрода и способности пары электрод-электролит демпфировать механиче-  
30 ские напряжения без образования трещин с учетом поверхностных концентраторов напряжений на границе электрод-электролит.

Таким образом, работоспособность пары электрод-электролит определяется составом легированной металлами окиси висмута, ее механическими свойствами при

условии максимального согласования с механическими свойствами электрода и конструкцией слоя электролита на поверхности пористого электрода.

Возможность реализации оптимальных свойств и характеристик пары электрод-электролит определяется методом ее изготовления.

5 В качестве материала электролита для электрод-электролитной пары используют легированную металлами окись висмута. В качестве легирующих металлов используют иттрий и/или ванадий и/или молибден и/или цирконий и/или свинец и/или вольфрам и/или ниобий и/или тантал и/или хром и/или кобальт и/или медь и/или щелочноземельные и/или редкоземельные металлы.

10 Легирование позволяет получать стабилизированную окись висмута, обладающую кубической флюоридной структурой, или структуры типа перовскитов с дефицитом кислорода в решетке. В основном используются структуры, обладающие высокой проводимостью ионов кислорода.

Например, кубическую структуру окиси висмута при низкой температуре  
15 можно стабилизировать добавками редкоземельных металлов, таких как Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Tb, Er. В частности, кислородная проводимость электролита  $85\text{Bi}_2\text{O}_3 - 15\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  при 450 С равна  $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ См см}^{-1}$ .

Известны и другие оксидные системы для кислородных электролитов на базе окиси висмута. Например,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Mo}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ . Электролит системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3 -$   
20  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  интересен тем, что показывает высокую ионную проводимость при температуре 350 – 400°C.

Окись висмута обладает низкой механической прочностью, ограниченным ресурсом и низкой стойкостью к восстановлению. Низкая прочность связана с объемными изменениями и образованием трещин вследствие фазовой трансформации  
25 перехода кубической структуры в ромбоэдрическую структуру. Кроме того, фазовая трансформация приводит к понижению ионной проводимости. Эти недостатки могут быть устранены дополнительным легированием или использованием слоистых структур. В частности, хорошую стабильность кубической фазы (до 4000 ч при 600°C) показывает окись висмута с 25 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и добавкой 2 – 7.5 моль%  $\text{ZrO}_2$ .  
30 Этот материал имеет ионную проводимость при 600°C  $(4 - 9) \cdot 10^{-2} \text{ См см}^{-1}$  и является хорошим кандидатом для электролита низкотемпературных электрохимических устройств.

В предлагаемом изобретении электрод 1 может иметь плоскую или трубчатую форму и состоять из керамического или металлического материала с размерами пор более 1 мкм. Например, в качестве электрода могут использоваться нержавеющие стали и сплавы, керамика семейства перовскитов типа  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$ , галлаты лантана и другие оксиды металлов, обладающие хорошей электронной проводимостью и каталитической активностью ионизации кислорода воздуха. Пористость электрода, как правило, составляет от 30 до 80%.

Внутренний трехмерный слой 3, состоящий из легированной окиси висмута, погружен в глубину пористого электрода 1 на 3 – 50 мкм. Глубина погружения (H) 10 зависит от диаметра пор электрода (D) и, как правило, отвечает соотношению  $H = (2-3) D$ .

Ключевой проблемой эффективности и работоспособности тонкого электролита при его получении любым методом является его дефектность, то есть наличие пор и микротрещин, а также слабая адгезия. Главная причина этой проблемы – высокие термические и внутренние напряжения, как в самом электролите, так и на межфазной границе. При нанесении электролита на пористую поверхность электрода 1 микрорельеф поверхности служит концентратором напряжений, что приводит к образованию микротрещин даже при относительно небольших термических и внутренних напряжениях.

20 В предлагаемом изобретении очень важна роль внутреннего трехмерного слоя 3 электролита. В частности, за счет погружения слоя 3 в глубину материала электрода 1 и его высокой адгезии к материалам электрода 1 достигается нивелирование поверхностных концентраторов напряжений; согласование коэффициентов термического расширения материала электрода и электролита; демпфирование ме-  
25 ханических напряжений. Все это существенно повышает надежность и работоспособность пары электрод-электролит, и выражается в первую очередь в предотвращении образования трещин и дефектов во внешнем слое 4. Кроме того, позволяет реализовать минимальную толщину плотного слоя 4, за счет чего достигается понижение рабочей температуры электрохимического устройства и повышение его электро-  
30 химической эффективности.

Высокая прочность и трещиностойкость внутреннего слоя 3, особенно важные для процесса изготовления электрод-электролитной пары, достигается за счет

его трехмерности и структуры, состоящей из кристаллитов размером 5 – 3000 нм и аморфной фазы.

В предлагаемом изобретении роль внутреннего трехмерного слоя 3 из легированной окиси висмута важна и с позиции повышения электрохимической эффективности пары электрод-электролит. Это достигается за счет многократного увеличения площади электрического контакта материала слоя 3 с материалом электрода 1, в отличие от аналогов.

Плотный слой 4 твердого электролита представляет собой тонкий двумерный слой, состоящий из легированной окиси висмута. За счет того, что слой 4 находится на поверхности внутреннего слоя 3, нивелирующем поверхностные концентраторы напряжений и демпфирующем все технологический и термические напряжения, он может иметь толщину 0.5 – 15 мкм. Благодаря этому, омические потери в электролите минимальны, что позволяет получить максимальную электрохимическую эффективность электролита как такового. Аморфная фаза в структуре слоев 3 и 4 придает электролиту высокую прочность и эластичность, что важно на стадии изготовления электрод-электролитной пары, на которой, как известно, наблюдается высокий процент брака. Косвенно, это снижает стоимость электрод-электролитной пары и электрохимического устройства в целом. После нанесения электролитного слоя 4, аморфная структура легированной окиси висмута может быть кристаллизована без опасности образования трещин в слое.

Состав слоев 3 и 4 может быть одинаковым или разным. Возможно градиентное изменение состава и свойств поперек толщины слоев 3 и 4. Это достигается последовательным наслаиванием как слоя 3, так и слоя 4 с соответствующим изменением технологических условий метода и используемого сырья. Этот факт значительно расширяет потенциальные возможности пары и способа ее получения. Кроме того, с целью придания одному из слоев электролита специальных свойств, возможно многокомпонентное легирование окиси висмута.

Предложенная электрод – электролитная пара изготавливается с помощью предложенного способа и при использовании предложенного органогеля.

Органогель представляет собой металлоорганическую жидкость, состоящую из органического раствора органических солей висмута и легирующих металлов с добавкой частиц легированной окиси висмута. Органической основой солей металлов является смесь  $\alpha$ -разветвленных карбоновых кислот, отвечающих общей форму-

ле:  $\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{CR}'\text{R}''\text{-COOH}$ , где  $\text{R}'$  -  $\text{CH}_3$ ,  $\text{R}''$  -  $\text{C}_m\text{H}_{(m+1)}$  при  $m$  от 2 до 6, со средней молекулярной массой 140-250. Растворителем органических солей служит карбоновая кислота и/или любой другой органический растворитель карбоновых кислот, например, толуол, октанол и др. Основная роль растворителя – регулирование вязкости 5 органогеля.

Соли висмута и легирующих металлов, в качестве которых могут использоваться:

иттрий, ванадий, молибден, цирконий, свинец, вольфрам, ниобий, тантал, хром, кобальт, медь, щелочноземельные и редкоземельные металлы, получают экстракцией 10 из водных растворов солей этих металлов в смесь карбоновых кислот, после чего карбоксилаты металлов смешивают в пропорции, необходимой для получения стехиометрии конечного состава электролита. Концентрация каждого металлического элемента в карбоксилате может изменяться в пределах от 0.05 до 1.0 моль/л.

Материал частиц – стабилизированная и/или легированная окись висмута. 15 Используемый размер наночастиц, отвечающих составу или части состава электролита, составляет от 5 нм до 3 мкм. Объемное соотношение частиц в органоэле берется от 5 до 45% общего объема органической жидкости. Объемное содержание частиц в органоэле регулирует вязкость органоэля и структуру слоя электролита. Чем выше содержание частиц, тем выше вязкость органоэля и содержание кристаллической фазы в наносимом слое электролита. Целесообразность объемного содержания частиц в органоэле исходит из простого правила: чем выше размер пор электрода, тем больше объемное содержание частиц. Приготовление органоэля осуществляется путем механического смешивания частиц и органической жидкости. 20

Способ получения слоя электролита основан на деструкции (разложении) органической составляющей органоэля, нанесенного на поверхность электрода. При этом на поверхности формируется оксидный слой, в состав которого входят частицы и оксиды металлов, химически осажденные из соответствующих карбоксилатов металлов, входящих в состав органоэля. Причем, оксиды металлов, осажденные из карбоксилатов, цементируют частицы между собой, образуя монолит. В отличие от 25 порошкового метода, в котором для уплотнения частиц необходимо спекание при высокой температуре, предлагаемый способ позволяет непосредственно получать компактный слой электролита при низких температурах, что составляет принципиальное отличие метода. 30

Отличительной особенностью является то, что при деструкции органогеля оксиды металлов, осажденные из карбоксилатов, имеют аморфную структуру. Аморфная структура подобна жидкости и по аналогии с жидким электролитом дает следующие преимущества:

- 5 ■ позволяет получить максимальную площадь электрохимического контакта электролита из окиси висмута с материалами электродов;
- повторяет микрорельеф поверхности электродов, включая поверхность их открытых пор;
- герметизирует поры и микротрещины, выходящие на поверхность электродов.

10 Кроме того, последовательный переход от жидкого состояния органогеля к кристаллической окиси висмута через промежуточное аморфное состояние позволяет оптимизировать такие свойства электролита как адгезия, внутренние напряжения, диффузионное взаимодействие на межфазных границах.

Стадии образования слоя электролита на пористой поверхности следующие.

15 Первая стадия – это нанесение на поверхность пористого электрода органогеля любым известным способом. При получении внутреннего трехмерного слоя электролита нанесение включает пропитку поверхностных пор электрода органогелем. Пропитку проводят путем механического вдавливания органогеля в пористую поверхность электрода, например, валиком, или путем вакуумной пропитки. Вакуум-  
20 ную пропитку предпочтительно используют для электродов, имеющих мелкие поры. При получении внешнего слоя электролита органогель наносят методом пульверизации или принтерной печати

Вторая стадия – это деструкция (разложение), в результате чего на поверхности формируется слой электролита, а органические составляющие органогеля уда-  
25 ляются в виде газа.

Две стадии процесса могут быть объединены в одну. Для этого органогель наносится на нагретую поверхность методом пульверизации или принтерной печати, при условии, что температура поверхности достаточна для деструкции.

30 Формирование слоя электролита может проводиться с использованием любого процесса, приводящего к деструкции органической составляющей органогеля, например, термического, индукционного или инфракрасного нагрева.

С технологической и экономической точки зрения наиболее простой и дешевый процесс – это термическая деструкция (пиролиз). Температура начала деструк-

ции около 200 °С. Процесс можно проводить при атмосферном давлении на воздухе, в инертной или слабо восстановительной атмосфере. Температура и газовая среда определяют скорость деструкции и, соответственно, свойства электролита. Для стабилизации промежуточного аморфного состояния предпочтительно использование 5 инертной или слабо восстановительной атмосферы и высокоскоростные способы деструкции. Минимальное время для формирования слоя электролита составляет 30 секунд.

В частности, для получения слоя электролита электрод нагревают в инертной или слабо восстановительной атмосфере до температуры не выше 600° С и на по- 10 верхность наносят органогель методом пульверизации. Пропитка поверхностных пор электрода при повышенной температуре происходит непосредственно в момент попадания органогеля на поверхность. При деструкции органическая часть органогеля разлагается на летучие компоненты, а на поверхности, включая поверхностные поры, формируются оксиды, образующие слой электролита. При вторичном нанесе- 15 нии органогеля, слой электролита формируется на поверхности первого осажденного слоя. В зависимости от свойств органогеля и его состава получают необходимый состав и свойства электролита и электрод-электролитной пары.

Возможен вариант нанесения органогеля на холодную поверхность электрода с последующей его деструкцией. При использовании термического метода деструк- 20 ции, температура так же не должна превышать 600 °С.

Окончательный процесс получения кристаллического электролита из уже сформированного слоя материала, состоящего из смеси кристаллической и аморфной фазы, заключается в финишной термообработке на воздухе. Предпочтительно использовать температуру, не превышающую рабочую температуру электрохимиче- 25 ского устройства более чем на 10 – 15%.

Свойства органогеля, такие как: состав частиц; состав и концентрация металлов в смеси органических солей; объемное соотношение частиц и раствора карбоксилатов, выбираются в зависимости от конечного состава электролита, его толщины, свойств поверхности подложки и др. Эти свойства органогеля позволяют контроли- 30 ровать все характеристики электролита с учетом свойств поверхности подложки.

Способ позволяет получать пленочный электролит на подложках из любых материалов, любой формы и размера.

Способ очень производителен и экономичен.

Способ легко поддается полной автоматизации и организации конвейерного производства.

Низкие температуры формирования электролитного слоя дают еще одно принципиальное преимущество по сравнению с известными методами. Оно заключается в отсутствии химического взаимодействия электролита с материалами электродов. В результате на межфазной границе не образуются оксидные соединения с высоким электрическим сопротивлением, что способствует существенному повышению эффективности пары и электрохимического устройства в целом.

Ниже на конкретных примерах показаны возможности разработанного способа получения электрод-электролитной пары и органогель для этого способа.

**Пример 1.** Органогель для получения электролита системы системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ , где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Er}$ , например,  $\text{Bi}_{1.85}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_3$ .

Как известно, легирование окиси висмута лантаноидами способствует стабилизации высоко проводящей кубической фазы при низких температурах. Наиболее высокой кислородной проводимостью среди перечисленных систем при температурах ниже  $600^\circ\text{C}$  обладает  $\text{Bi}_{1.85}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_3$ .

Методом экстракции из водных солей висмута и протактиния в смесь кислот, отвечающих общей формуле:  $\text{H}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n\text{CR}'\text{R}''-\text{COOH}$ , где  $\text{R}' - \text{CH}_3$ ,  $\text{R}'' - \text{C}_m\text{H}_{(m+1)}$  при  $m$  от 2 до 6, со средней молекулярной массой 140-250, готовятся карбоксилаты  $\text{Bi}$  и  $\text{Pr}$  с концентрацией 0,05 - 1,0 моль/л. Избыточное количество карбоновых кислот служит растворителем. Карбоксилаты  $\text{Bi}$  и  $\text{Pr}$  смешивают в количествах, отвечающих стехиометрии электролита  $\text{Bi}_{1.85}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_3$ .

Полученный раствор карбоксилатов смешивают с частицами 5 – 3000 нм состава  $\text{Bi}_{1.85}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_3$ . Объемное содержание наночастиц берется от 5 до 45% от объема органической жидкости.

Органогель примера 1 используется для получения внутреннего трехмерного и внешнего слоя электролита  $\text{Bi}_{1.85}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_3$  на электродах из металла или керамики с размерами пор от 1 до 20 мкм, с глубиной погружения в электрод от 3 до 50 мкм соответственно.

Для получения внутреннего слоя электролита на крупнопористой поверхности используется высокая концентрация металлов в карбоксилатах, предпочтитель-



но, 0.1 – 1 моль/л, повышенное соотношение порошка и раствора, предпочтительно, 15 – 45% порошка, и размер частиц до 3 мкм.

Для получения внутреннего слоя на микропористой и гладкой поверхности электрода, а так же для получения внешнего слоя, используется низкая концентрация металлов в карбоксилатах, предпочтительно, 0.05 – 0.1 моль/л, пониженное соотношение порошка и раствора, предпочтительно, 5 – 15 % порошка, и размер частиц порошка от 5 до 500 нм.

Аналогичным образом получают органогель для нанесения окиси висмута, стабилизированной другими лантаноидами.

#### 10      **Пример 2.** Органогель для получения электролита системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Mo(W)}_2\text{O}_3$

Известно [T.Suzuki, K.Kaku, S.Ukawa and Y.Dansui, Solid State Ionics 13 (1984) 237], что электролит системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Mo}_2\text{O}_3$  показывает высокую ионную проводимость при очень низкой температуре (350 – 400°C). Однако получение такого электролита высокотемпературными методами очень сложно из-за высокой летучести окиси молибдена, что представляет серьезную технологическую проблему, которая просто решается предлагаемым методом.

Методом экстракции из водных солей молибдена и висмута в смесь кислот, отвечающих общей формуле:  $\text{H}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n\text{CR}'\text{R}''-\text{COOH}$ , где  $\text{R}' - \text{CH}_3$ ,  $\text{R}'' - \text{C}_m\text{H}_{(m+1)}$  при  $m$  от 2 до 6, со средней молекулярной массой 140-250, готовятся карбоксилаты  $\text{Bi}$  и  $\text{Mo}$  с концентрацией от 0,05 до 1, моль/л. Карбоксилаты  $\text{Bi}$  и  $\text{Mo}$  смешивают в количествах, отвечающих стехиометрии конечного состава электролита.

Полученный раствор карбоксилатов смешивают с частицами 5 – 3000 нм, отвечающих составу электролитного материала системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Mo}_2\text{O}_3$ . Объемное содержание частиц берется от 5 до 45% от объема органической жидкости.

#### 25      Характеристика органогеля для разных вариантов использования аналогичны Примеру 1.

**Пример 3.** Органогель для получения электролита системы  $\text{Bi-Pb-O}$ , например,  $\text{Bi}_{0.62}\text{Pb}_{0.38}\text{O}_{1.5}$  или  $(\text{Bi}_{0.90}\text{Pb}_{0.10})_{0.80}\text{Y}_{0.20}\text{O}_{1.5}$

Методом экстракции из водных солей висмута, свинца и иттрия в смесь кислот, отвечающих общей формуле:  $\text{H}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n\text{CR}'\text{R}''-\text{COOH}$ , где  $\text{R}' - \text{CH}_3$ ,  $\text{R}'' - \text{C}_m\text{H}_{(m+1)}$  при  $m$  от 2 до 6, со средней молекулярной массой 140-250, готовятся карбоксилаты  $\text{Bi}$ ,  $\text{Pb}$  и  $\text{Y}$  с концентрацией от 0,05 до 1,0 моль/л. Карбоксилаты  $\text{Bi}$  и  $\text{Pb}$

смешивают в количествах, отвечающих стехиометрии электролита  $\text{Bi}_{0.62}\text{Pb}_{0.38}\text{O}_{1.5}$ . Карбоксилаты Bi, Pb и Y смешивают в количествах, отвечающих стехиометрии электролита  $(\text{Bi}_{0.90}\text{Pb}_{0.10})_{0.80}\text{Y}_{0.20}\text{O}_{1.5}$ .

Полученные растворы карбоксилатов смешивают с частицами 5 – 3000 нм, 5 отвечающих составу электролитного материала системы Bi-Pb-O. Объемное содержание частиц берется от 5 до 45% от объема органической жидкости.

Характеристика органогеля для разных вариантов использования аналогичны Примеру 1.

**Пример 4.** Органогель для получения электролитов систем  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{1.5})_{1-y}(\text{ZrO}_2)_y$  10 или  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{1.5})_{1-y}(\text{PrO}_{1.833})_y$

Электролиты систем  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{1.5})_{1-y}(\text{ZrO}_2)_y$  или  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{1.5})_{1-y}(\text{PrO}_{1.833})_y$  обладают высокой ионной проводимостью, хорошими механическими свойствами и стабильностью структуры в области средних и низких температур.

Методом экстракции из водных солей висмута, иттрия и циркония (протактиния) 15 в смесь кислот, отвечающих общей формуле:  $\text{H}(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{CR}'\text{R}''\text{-COOH}$ , где R' -  $\text{CH}_3$ , R'' -  $\text{C}_m\text{H}_{(m+1)}$  при m от 2 до 6, со средней молекулярной массой 140-250, готовятся карбоксилаты Bi, Y и Zr(Pr) с концентрацией от 0,05 до 1, моль/л. Карбоксилаты Bi, Y и Zr(Pr) смешивают в количествах, отвечающих стехиометрии электролита  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{1.5})_{1-y}(\text{ZrO}_2)_y$  или  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{1.5})_{1-y}(\text{PrO}_{1.833})_y$ .

20 Полученные растворы карбоксилатов смешивают с частицами 5 – 3000 нм, отвечающих составу электролитного материала системы  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{1.5})_{1-y}(\text{ZrO}_2)_y$  или  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{1.5})_{1-y}(\text{PrO}_{1.833})_y$ , соответственно.

Объемное содержание частиц берется от 5 до 45% от объема органической жидкости.

25 Характеристика органогеля для разных вариантов использования аналогичны Примеру 1.

**Пример 5.** Органогели для получения других электролитов на базе окиси висмута, например,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MeO}$  (Me = Cr, Co, Ca, Ba, Sr, Cu, Ni);  $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , легированную Cu или Ni.

30 Использование карбоксилатов висмута и других металлов, а так же соответствующих составов частиц, аналогично примерам 1 – 4, позволяет получать органо-гели для нанесения любых электролитов на базе окиси висмута, а так же проводить

дополнительное легирования, например, с целью придания электролиту тех или иных дополнительных свойств.

**Пример 6.** Способ изготовления электрод-электролитной пары, состоящей из пористого электрода и электролита на базе легированной окиси висмута

5 В качестве материалов электрода могут использоваться пористые керамические или металлические материалы плоской или трубчатой формы с пористостью от 30 до 75% и размером пор от 1 до 20 мкм.

Пример 6.1. Способ изготовления пары электрод – двухслойный электролит на базе легированной окиси висмута фиксированного или переменного состава и 10 свойств.

Электрод имеет размер пор 1 – 5 мкм.

Для получения электролита применяется метод термической деструкции. Нанесение осуществляется как минимум в два этапа.

На первом этапе получают внутренний трехмерный слой электролита преимущественно внутри поверхностных пор электрода. Предназначение внутреннего слоя электролита следующее:

1. герметизация поверхностных пор электрода материалом электролита;
2. демпфирование внутренних и термических напряжений на межфазной границе двух сопряженных материалов и в слое материала электрода, обращенном к 20 электролиту;
3. нивелирование негативного влияния поверхностных концентраторов напряжений материала электрода;
4. получение максимальной площади поверхности электрохимического контакта электролита со стороны электрода;
- 25 5. согласование коэффициентов термического расширения материалов электрода и электролита.

Для получения внутреннего слоя электролита на базе окиси висмута используется один из органогелей примеров 1 – 5 с концентрацией металлов 0.05 – 0.1 моль/л при объемном содержании порошка 5 – 15 % и размере частиц от 5 до 500 нм.

30 Органогель наносят на холодную поверхность валиком с вдавливанием его в поверхностные поры электрода или односторонней вакуумной пропиткой пористого электрода. Деструкцию осуществляют путем нагрева электрода до температуры 200

– 600 С в атмосфере аргона или смеси аргона с водородом при нормальном давлении. В результате деструкции на нагретой поверхности электрода формируется частично аморфный, трехмерный слой электролита окиси висмута соответствующего состава, погруженный в поры электрода на глубину 2 – 10 мкм. С целью стабилизации свойств электролита проводится кристаллизационный обжиг при температуре 600 – 1000 С, но более 15% превышения рабочей температуры электрохимического устройства, при этом величина зерна электролита составляет 100 – 5000 нм.

На втором этапе получают плотный внешний слой электролита того же состава. Для этого используют органогель того состава, что и для получения внутреннего слоя с концентрацией металлов 1 моль/л при объемном содержании порошка 5% и размере частиц 5 – 500 нм. Органогель наносят на холодную поверхность внутреннего слоя электролита с последующим нагревом до 500 – 600 С в атмосфере аргона или смеси аргона с водородом или на нагретую до 400 – 500 С поверхность подслоя в аналогичной атмосфере. Финишная термообработка проводится на воздухе при температуре 600 – 1000 С, но более 15% превышения рабочей температуры электрохимического устройства. В результате на поверхности формируется плотный без дефектов и микротрещин двумерный слой электролита с величиной зерна 100 – 5000 нм. Толщина слоя составляет 1 – 3 мкм.

Возможен вариант нанесения органогеля на нагретую до температуры 200 – 400 С поверхность подслоя в воздушной атмосфере. В результате деструкции на поверхности подслоя формируется плотный без дефектов и микротрещин двумерный слой электролита. Финишная термообработка проводится на воздухе при температуре 600 – 1000 С, но более 15% превышения рабочей температуры электрохимического устройства. В результате на поверхности подслоя формируется плотный без дефектов и микротрещин двумерный слой электролита.

Полученный таким образом электролит представлял собой сплошной слой одинакового состава, часть которого, в виде трехмерного электролита, погружена в пористую структуру электрода на глубину 2 – 10 мкм, а поверхностный слой, в виде плотной двумерной пленки равномерно распределен по поверхности, повторяя ее рельеф.

При многократном повторении перечисленных выше операций, а так же при использовании различных составов органогеля, возможно получение мультислойного электролита переменного состава и свойств.

Пример 6.2. Способ изготовления пары электрод – двухслойный электролит на базе легированной окиси висмута фиксированного или переменного состава и свойств.

Электрод имеет размер пор 5 – 20 мкм.

- 5 Для получения электролита применяется метод термической деструкции. Нанесение осуществляется как минимум в два этапа.

На первом этапе получают внутренний трехмерный слой электролита преимущественно внутри поверхностных пор электрода с их герметизацией. Предназначение внутреннего слоя электролита как в примере 6.1.

- 10 Для получения внутреннего слоя электролита на базе окиси висмута используется один из органогелей примеров 1 – 5 с концентрацией металлов 0.1 – 1.0 моль/л при объемном содержании порошка 45 % и размере частиц от 5 до 3000 нм.

Органогель наносят на холодную поверхность валиком с вдавливанием его в поверхностные поры электрода. Деструкцию осуществляют путем нагрева электрода до температуры 200 – 400 С на воздухе. В результате деструкции на нагретой поверхности электрода формируется частично аморфный, трехмерный слой электролита окиси висмута соответствующего состава, погруженный в поры электрода на глубину 10 – 50 мкм. С целью стабилизации свойств электролита проводится кристаллизационный обжиг при температуре 600 – 1000 С, но более 15% превышения рабочей температуры электрохимического устройства. При необходимости, с целью полной герметизации пор электрода, операцию повторяют.

На втором этапе получают плотный внешний слой электролита того же состава. Для этого используют органогель того состава, что и для получения внутреннего слоя с концентрацией металлов 1 моль/л при объемном содержании порошка 25 5% и размере частиц 5 – 500 нм. Органогель наносят на холодную поверхность внутреннего слоя электролита с последующим нагревом до 200 – 400 С на воздухе. Финишная термообработка проводится на воздухе при температуре 600 – 1000 С, но более 15% превышения рабочей температуры электрохимического устройства. В результате на поверхности формируется плотный без дефектов и микротрещин двухмерный слой электролита с величиной зерна 100 – 5000 нм. Толщина слоя составляет 1 – 3 мкм. При необходимости, с целью увеличения толщины внешнего слоя, операцию нанесения повторяют.

Возможен вариант нанесения органогеля на нагретую до температуры 200 – 400 С поверхность подслоя в воздушной атмосфере. В результате деструкции на поверхности подслоя формируется плотный без дефектов и микротрещин двумерный слой электролита. Финишная термообработка проводится на воздухе при температуре 600 – 1000 С, но более 15% превышения рабочей температуры электрохимического устройства. В результате на поверхности подслоя формируется плотный без дефектов и микротрещин двумерный слой электролита.

Полученный таким образом электролит представлял собой сплошной слой одинакового состава, часть которого, в виде трехмерного электролита, погружена в пористую структуру электрода на глубину 10 – 50 мкм, а поверхностный слой, в виде плотной двумерной пленки равномерно распределен по поверхности, повторяя ее рельеф.

При многократном повторении перечисленных выше операция, а так же при использовании различных составов органогеля, возможно получение мультислойного электролита переменного состава и свойств.

**Формула изобретения**

1. Электрод-электролитная пара, содержащая пористый электрод, на поверхности которого нанесен мультислойный твердый электролит на основе окиси висмута с легирующими добавками, при этом твердый электролит состоит из внутреннего  
5 трехмерного слоя твердого электролита, представляющего смесь аморфной и кристаллической фазы и, по крайней мере, частично заполняющего поверхностные поры электрода на глубину 2 – 50 мкм, и плотного внешнего слоя электролита представляющего, смесь аморфной и кристаллической фазы, и расположенного на поверхности внутреннего слоя.
- 10 2. Электрод-электролитная пара по п.1, содержащая внутренний и внешний слои электролита, имеющие одинаковый или разный состав.
3. Электрод-электролитная пара по п.1, содержащая в качестве легирующих добавок в твердом электролите иттрий и/или ванадий и/или молибден и/или цирконий и/или свинец и/или вольфрам и/или ниобий и/или тантал и/или хром и/или ко-  
15 бальт и/или медь и/или щелочноземельные и/или редкоземельные металлы.
4. Электрод-электролитная пара по п.1, содержащая электрод плоской или трубчатой формы.
5. Электрод-электролитная пара по п.1, в которой электрод выполнен из пористого керамического или металлического материала с размерами пор более 1 мкм.
- 20 6. Способ изготовления электрод-электролитной пары, включающий формирование на поверхности пористого электрода частично погруженного в электрод мультислойного твердого электролита на основе окиси висмута с легирующими добавками, для чего вначале проводят пропитку поверхности пористого электрода органогелем, состоящим из частиц легированной окиси висмута и органического  
25 раствора органических солей висмута и металлов стабилизирующих добавок, и деструкцию органической части органогеля, приводящую к химическому осаждению внутреннего трехмерного слоя мультислойного твердого электролита на поверхности электрода, а затем проводят нанесение на поверхность внутреннего слоя органогеля, состоящего из наноразмерных частиц легированной окиси вис-  
30 мута и органического раствора органических солей висмута и металлов легирующих добавок, и деструкцию органической части органогеля, приводящую к химическому осаждению плотного внешнего слоя мультислойного электролита на поверхности внутреннего слоя.

7. Способ по п.5, в котором для формирования внутреннего и внешнего слоев твердого электролита используют органогели одинакового или разного состава.
8. Способ по п.5, в котором используют в качестве легирующих добавок в твердом электролите иттрий и/или ванадий и/или молибден и/или цирконий и/или свинец и/или вольфрам и/или ниобий и/или тантал и/или хром и/или кобальт и/или медь и/или щелочноземельные и/или редкоземельные металлы.
9. Способ по п.5, в котором пропитку пористой поверхности электрода органогелем проводят под вакуумом или механическим вдавливанием органогеля в пористую поверхность электрода.
10. Способ по п.5, использующий для деструкции органогеля высокоскоростной пиролиз при температуре не выше 600 °С в окислительной или инертной или слабовосстановительной газовой атмосфере.
11. Способ по п.5, в котором деструкцию органической части органогеля проводят одновременно или последовательно с пропиткой или нанесением органогеля на поверхность внутреннего слоя.
12. Способ по п. 10, в котором при пропитке электрода органогелем или нанесении органогеля на поверхность внутреннего слоя с одновременной деструкцией, органогель наносят на покрываемую поверхность методом пульверизации или принтерной печати.
13. 12.Способ по п. 10, в котором при пропитке электрода органогелем или нанесении органогеля на поверхность внутреннего слоя с последующей деструкцией, органогель наносят на холодную поверхность электрода или внутреннего слоя с последующим высоко скоростным нагревом электрода.
14. Способ по п.5, в котором пропитку электрода органогелем или нанесение органо-геля на поверхность внутреннего слоя и деструкцию органогеля проводят одно- или многократно.
15. Органогель, используемый для изготовления электрод-электролитной пары, содержащий частицы легированной окиси висмута и органический раствор солей висмута и легирующих металлов смеси альфа разветвленных карбоновых кислот с общей формулой  $H(CH_2-CH_2)_nCR'R''-COOH$ , где  $R'$  -  $CH_3$ ,  $R''$  -  $C_mH_{(m+1)}$  при  $m$  от 2 до 6, со средней молекулярной массой 140-250.
16. Органогель по п.14, содержащий в качестве легирующих добавок иттрий и/или ванадий и/или молибден и/или цирконий и/или свинец и/или вольфрам и/или



ниобий и/или тантал и/или хром и/или кобальт и/или медь и/или щелочноземельные и/или редкоземельные металлы.

17. Органогель по п.15, содержащий в качестве органического растворителя смесь альфа разветвленных карбоновых кислот с общей формулой  $H(CH_2-CH_2)_nCR'R''-COOH$ , где  $R' - CH_3$ ,  $R'' - C_mH_{(m+1)}$  при  $m$  от 2 до 6, со средней молекулярной массой 140-250, или карбоновую кислоту и/или любой органический растворитель солей металлов карбоновых кислот.
18. Органогель по п.15, содержащий частицы размером от 5 нм до 3 мкм.
19. Органогель по п.15, в котором концентрацию в солях висмута и легирующих металлов выбирают от 0.05 до 1,0 моль/л в соотношении, отвечающем стехиометрии наносимого электролита.
20. Органогель по п.15, в котором объемное соотношение частиц в органогеле берется от 5 до 45%.

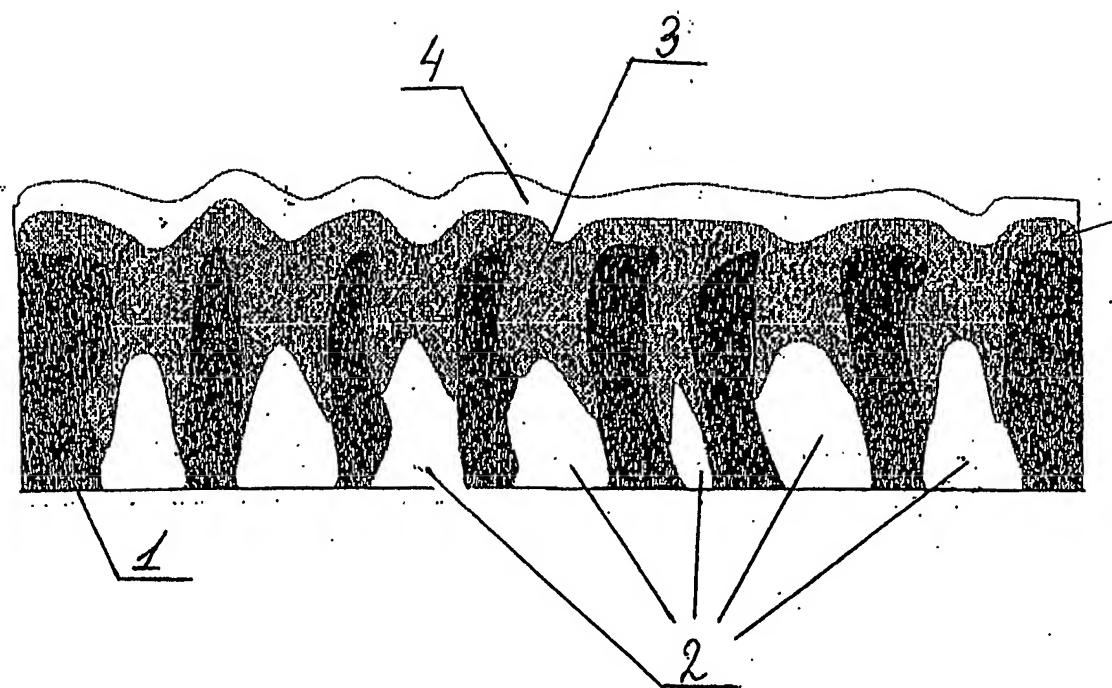
15

20

25

30

1/1



Фиг. 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 2003/000576

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 8/10, 8/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 8/10, 8/12, C04B 35/38, 35/50, B32B 9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RU 2001101170 A (KERAMFIZIKS, INK.), 27.03.2003	1-20
A	US 6372375 B1 (CERAMPHYSICS, INC.) Apr. 16, 2002	1-20
A	WO 1992/012106 A1 (GAS RESEARCH INSTITUTE) 23. 07. 1992	1-20
A	JP 62230621 (NATL INST FOR RES IN INORG MATER) 09. 10. 1987	1-20
A	US 5968673 A (TOTO LTD.) Oct. 19, 1999	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 March 2004 (25.03.2004)

Date of mailing of the international search report

15 April 2004 (15.04.2004)

Name and mailing address of the ISA/

RU

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №  
PCT/RU 2003/000576

<b>А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:</b>		
H01M 8/10, 8/12		
Согласно международной патентной классификации (МПК-7)		
<b>В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:</b>		
Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-7: H01M 8/10, 8/12, C04B 35/38, 35/50, B32B 9/00		
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:		
Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, поисковые термины):		
<b>С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:</b>		
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	RU 2001101170 A (КЕРАМФИЗИКС, ИНК.) 27. 03. 2003	1-20
A	US 6372375 B1 (CERAMPHYSICS, INC.) Apr. 16, 2002	1-20
A	WO 1992/012106 A1 (GAS RESEARCH INSTITUTE) 23. 07. 1992	1-20
A	JP 62230621 (NATL INST FOR RES IN INORG MATER) 09. 10. 1987	1-20
A	US 5968673 A (TOTO LTD.) Oct. 19, 1999	1-20
<input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы С. <input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении		
* Особые категории ссылочных документов: А документ, определяющий общий уровень техники Е более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее О документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д. Р документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета и т.д. Т более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения Х документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень Y документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории & документ, являющийся патентом-аналогом		
Дата действительного завершения международного поиска: 25 марта 2004 (25. 03. 2004)		Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 15 апреля 2004 (15. 04. 2004)
Наименование и адрес Международного поискового органа Федеральный институт промышленной собственности РФ, 123995, Москва, Г-59, ГСП-5, Бережковская наб., 30,1 Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА		Уполномоченное лицо:  В. Станьков  Телефон № 240-25-91

Форма PCT/ISA/210 (второй лист)(июль 1998)